

報告番号	甲 第 11446 号
------	-------------

主 論 文 の 要 旨

論文題目 ハロゲン化アルカリ塩の溶解現象を用いた蓄熱技術に関する研究

氏 名 丹羽 亜衣

論 文 内 容 の 要 旨

近年、これまでの化石資源の枯渇、化石資源の使用時に排出される有害成分による地球環境問題に加えて、資源の争奪による外交領土や安全に関する問題が懸念されており、その対応が世界規模で求められている。本論文は、蓄熱技術を通して、現在我々が直面しているエネルギー問題ならびにヒートアイランド現象や資源採掘による環境破壊等の地球環境問題の解決に資する。

序章では、化学蓄熱と溶解に伴う反応の一連の研究の背景を総括するとともに、研究目的を述べた。排熱エネルギーの中温度域を利用する技術として、化学蓄熱が適している。固液反応を利用した蓄熱技術は、小型民生用以外では、蓄熱量や放熱速度に課題があるため未だ実用例がない。小型、高出力、高密度の水和蓄熱システムが可能となれば、移動体向け蓄熱器として、その需要が見込める。自動車への適用を想定すると、走行開始後数分間に5~10kW程度の蓄熱器より放熱することを求められるため気固反応を用いる蓄熱器では、それに応じた大きな蒸発器が必要となる。そのため、蒸発器を必要としない固液反応を用いた蓄熱システムは、上記課題を解決する一つの候補となり得る。再生熱に対する発熱量の割合は気固反応を用いたものに比べて小さいが、現在、再利用さ

れていない車などの排熱の利用先として、必要な場所に、必要な時に必要な速度で供給できる移動体向けの蓄熱として小型化が可能な固液反応は有用である。

本研究では、ハロゲン化アルカリ塩の溶解現象を用いる蓄熱技術を提案する。可逆的化学反应を利用した蓄熱システムの高出力化・高密度化のために、水とアルカリ塩の溶解現象の作用を適用し、排熱エネルギーの中温度域を利用した再生可能エネルギーシステムならびに、その高出力化に向けて、溶解現象に伴う放熱特性を明らかにすることを目指した。

第1章では、 CaCl_2 /水系に着目し、水和反応の課題である溶解反応性と出力に関して実験的に検討した。 CaCl_2 は理論的な検討や工学ではヒートポンプへの利用を考える検討も見られるが、 CaCl_2 の固液反応による溶解現象の放熱出力特性に関してはその報告が見られない。そこで、反応・再生を繰り返す可逆システムを持つ水系固液反応蓄熱システムの課題である溶解速度、出力に関する基本特性の評価を目的として、 CaCl_2 /水系を用いた水和反応の放熱特性評価を行った。

本研究では、溶解時に溶質を取り囲む水が6配位する場合が最も溶解熱が大きく、再生時に余剰の再生熱を必要としない状態と考え、この溶解現象に伴う水和を6水和反応と捉えたサイクル反応を想定した。また、熱物性値から、本研究で提案する蓄熱システムへの適応性を検討した。実験では、実機を想定した密閉系の実験装置を用い、環境温度下で、その出力特性を実験的に評価した。放熱特性の評価は、真空断熱容器と攪拌機を使う実験装置にてモル濃度別に測定した。結果、希薄溶液に比べ濃厚溶液の CaCl_2 1g当たりの放熱量は低下するが、水 1L 当たりの放熱回収量、出力は上昇した。43 wt% 当たりの初期1分間の平均出力は 5.06 kW/L- H_2O であった。このことにより、車載などに必要な蓄熱器として実用的な発熱速度が得られると考えた。XRDによる成分分析でも実験前と繰り返し実験後に成分の変化も認められなかった。また、連続的に再生・放熱過程を繰り返す50回のサイクル試験により、放熱量や放熱速度に低下は見られず、その

出力の安定性及び耐久性を確認した。

第2章では、200～400℃程度の熱源により再生可能な化学蓄熱による車載用暖気システムの開発を目的として、複数の反応材と水の組み合わせの中から、第1章で得られたCaCl₂の水和反応系と比較して、さらに高出力、高密度の蓄熱が達成できる反応系を探索した。探索の結果、CaCl₂、LiBr、CaBr₂との水和反応を選定した。選定した3つの塩を用いた放熱実験から蓄熱システムへの応用の可能性を評価した。

実験は、放熱実験と繰り返し実験をおこなった。3系の放熱回収実験値を、比較検討した結果、CaBr₂が高出力、高密度の水和反応蓄熱システムに適していると評価した。また、CaBr₂と水の溶解、再生の10回の繰り返し反応後にXRD分析をおこなった。10回の溶解と再生後のCaBr₂の成分ピークは、繰り返し前のCaBr₂のピークと一致した。

以上の結果により、CaBr₂は、比熱・溶解度・密度・粘度の物性値、放熱回収実験値、繰り返し反応からも、高出力、高密度の水和反応サイクル蓄熱システムにふさわしい材であることを明らかにした。

また、実験値とは別に、既往研究の文献とともに熱データベースを用いて、固液反応による物性値、エンタルピー値を導出した。この結果により、3つの反応系における出力と放熱回収量の実験的な検討と物性値の両面で蓄熱材として適しているか比較検討を行った。

具体的には、物性値は3系の希薄溶液と濃厚溶液の溶解度・比熱・密度・粘度により比較した。中でも、CaBr₂は、質量wt%当たりの密度が最も高く、粘度は質量当たりの粘度が最も低いことなどから、物性値の観点からも小型・高密度を求める蓄熱システムに適していると評価した。

第3章では、再生熱投入量を削減し、高いエネルギー利用効率を得る観点から、再生時間と熱出力の関係の知見を得るために、水和反応後、再生させた反応材の再生時間別の放熱実験をおこない、その特性を明らかにした。また、小型化、動力源のエネルギー

投入量削減を目的として、攪拌器を用いない装置で、水とアルカリ塩の溶解実験をおこなった。

本章では、250°C程度の熱源により再生可能となる溶解現象を用いた車載搭載可能な小型化学蓄熱システムの開発を目的とし、水と反応材の組み合わせとして、2章で選定したCaBr₂を適用した。

また、1章でも述べたように溶解現象時に溶質が水に取り囲まれた時の水和反応をサイクルとして考えるに当たり、理想的な配位の状態を6水和とし、水和の状態によって放熱、再生に関する挙動が変化すると想定した。

本章では、再生・放熱出力特性の一体型の実験装置を用いた。その結果、放熱回収量、出力とともに、2章の攪拌器を用いた実験に対して、94%の結果を示した。これは、溶解時の動力削減と小型化が見込める縦型反応容器とジャケット式熱交換器の放熱回収能力を示したと考える。

また、放熱・再生過程を繰り返す100回のサイクル実験により出力の安定性及び耐久性の評価をした。放熱と再生時間に関する実験の結果、縦型の反応器を用いることにより最大18 kW/Lの出力と初期1分間の平均出力値5.79 kW/L-H₂Oを得た。沸騰による溶解現象の促進と、沸騰に伴い溶液が管壁を伝って液膜を形成し再生熱が溶液に伝熱する蒸発面積が増加することにより、反応開始直後では大きな出力は得られたが、平均して高出力を得るためには反応制御のシステム形態を考える必要がある。再生に関しては、6水和の状態から2水和までは短時間で脱水したが、2水和から無水物に再生するにはより長時間を要した。また、SEMにより、反応前の溶質と10回反応後の溶質の表面の状態を観察し比較した。10回反応後のCaBr₂表面には初期試料には見られない脱水によると思われる空孔亀裂が見られた。1溶質を溶解・加熱再生を繰り返すことにより、溶解特性に影響がある可能性を示唆していると考えた。

終章では、本研究で得られた成果をまとめると共に今後の展望について述べた。蓄熱技術として、可逆的な化学反応の中でも溶解現象による放熱特性，再生反応に着目し，溶解熱を小型・高出力可能な移動体向けの蓄熱システムに適用することにより，エネルギー利用の高効率化が図れることを示すとともに，その技術的な実現性を示した。